

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-25600

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 25 F 1/04  
C 25 D 5/48

識別記号

庁内整理番号

8722-4K  
7325-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 化成処理性ならびに耐食性に優れたZn系合金電気めっき鋼板の製造方法

⑯ 特 願 昭63-172648

⑰ 出 願 昭63(1988)7月13日

⑱ 発 明 者 米 澤 数 馬 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ⑱ 発 明 者 本 庄 徹 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ⑱ 発 明 者 小 林 繁 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ⑱ 発 明 者 高 崎 勇 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通2番88号 川崎製鉄株式会社阪神製造所内  
 ⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

化成処理性ならびに耐食性に優れたZn系合金電気めっき鋼板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

鋼板にZn系合金電気めっきを施した後、前記Zn系合金電気めっき液中に無電解浸漬し、しかる後に水洗して、陽極電解処理を施すことを特徴とする化成処理性ならびに耐食性に優れたZn系合金電気めっき鋼板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明はZn系合金電気めっき鋼板の製造方法に係り、特にめっき面の化成処理性と耐食性を改善する方法に関するものである。

## &lt;従来の技術&gt;

Zn系電気めっき鋼板は、素材の材質を劣化させることなく高耐食性が実現できるため、自動車、家電、建材など、従来冷延鋼板が使用されていた

幅広い分野に用途が拡大されつつある。

特に、近年、耐食性向上を目的としてZn-Ni、Zn-FeなどのZn系合金電気めっき鋼板が開発され、自動車車体への通用が盛んに行なわれ、生産が著しく増加している。

しかし、現在、Zn系合金電気めっき鋼板上に、りん酸塩化成処理時に生成するりん酸塩結晶はhopeite  $\{Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O\}$  で、このhopeiteは冷延鋼板上に生成するphosphophyllite  $\{Zn_3 \cdot Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O\}$  に比較して塗料の密着性が劣るために、その使用部位は車体内面が主体で、車体外側に用いることには問題があった。

そこで例えばZn-Niめっき面に対して緻密な結晶を持った塗膜密着性の良好な化成皮膜を形成させる方法として、所定付着量のZn-Niめっきをした後、めっき浴中に無通電浸漬する方法が特開昭62-294198号公報に開示されており、また本出願人は昭和62年特許願第221955号として出願している。

しかしながらこれらの方法は、化成処理性が改

善できても耐食性が劣化するという問題があった。

この理由は次のように考えられる。すなわち合金めっきをする場合には、亜鉛電極を使用すると亜鉛電極が溶解し、めっき浴組成のバランスが保てなくなるので、一般的には鉛系の不溶性電極が用いられ、めっき析出量に見合う金属成分は、系外から補給して所定合金含有量および所定付着量の電気めっきを行うが、この場合電極主成分である鉛が極くわずかにめっき浴中に溶出する。そこで所定付着量のZn-Niめっきをした後、めっき浴中に無通電浸漬を行うと、めっき表面の亜鉛は酸溶解するが、めっき浴中に鉛イオンが存在すると、その量が微量であってもめっき表面に置換析出する。このため鉛と亜鉛の間でガルバニック電池を形成し、Zn-Niめっき本来の耐食性能を得ることができない。

#### <発明が解決しようとする課題>

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、化成処理性と耐食性の優れたZn系合金電気めっき鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

し十数個のセルからなるめっき浴で順次陰極処理を行い、所定の合金含有量および付着量の電気めっきを行う。

本発明においては、所定合金含有量および所定付着量の電気めっきを行った後、まず前記と同一の(または同様の)めっき液中に無電解浸漬した後、水洗し、さらにその後、陽極電解処理をするものである。そして陽極電解処理を終ったあと、めっき鋼板は水洗、乾燥され製品とされる。

本発明における陽極電解処理前に行う無電解浸漬液のpHは0.5以上、2.5以下が、浸漬時間は3秒以上20秒以下とするのが望ましい。その理由は、pHが0.5未満ではめっき層が溶解過多になり、めっき目付量が低下するため経済的に不利である。また、pHが2.5を超えると、溶解力が低下するため浸漬時間を長く必要とし、生産能力の低下をきたすため得策ではない。

浸漬時間は3秒以上、20秒以下が望ましい。浸漬時間を20秒を超えて長くすることは生産性の低下をきたすため得策ではなく、またかえって化成

#### <課題を解決するための手段>

本発明は鋼板にZn系合金電気めっきを施した後、前記Zn系合金電気めっき液中に無電解浸漬し、しかる後に水洗して、陽極電解処理を施すことを特徴とする化成処理性ならびに耐食性に優れたZn系合金電気めっき鋼板の製造方法である。

#### <作 用>

本発明におけるZn系合金電気めっき鋼板とは、Znを主体とするZn系合金めっき鋼板を広く含むものである。例えば、Zn-Ni系、Zn-Mn系、Zn-Cr系、Zn-Fe系合金めっき、さらにはこれらにP、Co、Cr、Sn、Sb、V、Fe、Ti、Ni、Mn、As、Bi等のうち1種または2種以上を故意に添加あるいは不可避免的に混入したもの等、あらゆるZn系合金または複合めっき皮膜を硫酸浴、塩化物浴あるいはそれらの混合浴などの酸性の液でめっきしたものである。

通常、Zn系合金めっき鋼板を工業的に製造するには、電解脱脂、水洗、酸洗、水洗等の前処理を行った後、所定の組成の電解液を用い、数個ない

処理性の低下をきたす。また、3秒未満では化成処理性の改善効果が少ない。

陽極処理は、電流密度を1 A/d ml以上とするのが望ましい。1 A/d ml未満ではめっき表面に置換析出した鉛の除去が十分になされず、耐食性の改善効果が少なく、また、工程上長い時間が必要となり、経済的ではない。電流密度の上限は特に限定する必要はないが、電解電圧の上昇による電力ロスを考慮すると150 A/d ml以下が好ましい。

電気量は5クーロン/d ml以上でめっき表面に置換析出した鉛の除去が可能であり、5クーロン/d ml未満では十分な効果が得られない。電気量の上限はないが、電気量が増大すると、金属溶解によりめっき目付量の低下が起り、経済的でなく、500クーロン/d ml以下が好ましい。

電解液のpHは特に限定する必要はないが、4以上が好ましい。pH 4未満では、めっき層の化学溶解が著しく増加して、めっき目付量の低下が起り、経済的でない。

電解液としてはpH 4以上の電解液であれば、通常に陽極電解液として用いられるものなら何でもよく、どのような成分を含んでいてもよいが、Na、K、Li、Mg、Al、Ca、Ba、Srなどのりん酸塩、硫酸塩あるいはオキシ酸塩の少なくとも1種を主成分として含むものが好ましく、りん酸、硫酸、オキシ酸または水酸化ナトリウム溶液を用いてpHを調整するのが望ましい。この理由は、上記金属イオンの析出電位は水素還元電位より高いため、水溶液の電解は上記金属の析出が起らない。このため浴中の金属イオン濃度の維持や陰極のメンテナンスが容易であるとともに、陽極上で生成する酸と陰極上で生成するアルカリとが当量関係でバランスし、浴pHの維持にとっても好適であるからである。

電解液の主剤の成分濃度は、りん酸塩水溶液を用いる場合は全りん酸濃度として0.1モル/ℓ以上とするのが好ましい。また、硫酸塩又はオキシ酸塩を主剤とする水溶液を用いる場合も電解液の濃度は、それぞれ主剤とする全硫酸濃度又は全オ

キシ酸濃度として0.1モル/ℓ以上とするのが好ましい。この理由は、電解液の成分濃度が0.1モル/ℓ未満ではめっき表面に置換析出したPbを除去する効果が小さくなるためである。また、上限はりん酸塩、硫酸塩、あるいはオキシ酸塩の溶解度以下が望ましい。

#### <実施例>

次に本発明を実施例に基づいて説明する。

板厚 0.7mmのSPCC相当の冷延鋼板を使用し、めっきした。なお、めっき浴、めっき条件は以下の通りである。

(1) Zn-Ni浴組成	NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O	250 g / ℓ
	ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	130 g / ℓ
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40 g / ℓ
	Pb	0~0.01 g / ℓ

(2) pH	1.6
(3) 浴温	60℃
(4) 電流密度	50 A / d m <sup>2</sup>
(5) めっき時間	15 sec
(6) めっき目付量	20 g / m <sup>2</sup>

(7) Ni含有率 12%

めっき後ただちに水洗を行い、板表面が濡れたまま引き続き第1表に示すように無電解浸漬処理し、その後水洗した後、陽極電解処理を行い、その後、水洗乾燥した。なお、浸漬に用いた浴は前記めっき浴とし、pH調整は硫酸および水酸化ナトリウムで行った。

第1表

	No.	浸漬条件			陽極電解液			陽極電解条件			めっき表面の Pb積算強度 (表面～500Å)	耐食性	化成処理性
		pH	Pb <sup>2+</sup> (g/l)	時間 (sec)	主 剤 (モル/l)	pH	浴温 (℃)	極 性	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )			
実施例	1	0.5	0.010	3	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.1	5.5	50	+	20	40	0.24	△	○
	2	1.0	0.008	5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0	4.0	50	+	1	5	0.21	△	○
	3	1.6	0.008	5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0	4.0	40	+	50	100	0.11	○	○
	4	1.6	0.009	5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0	5.5	40	+	20	40	0.09	○	○
	5	1.6	0.009	5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0	6.0	40	+	40	80	0.12	○	○
	6	1.6	0.009	5	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2.0	8.5	50	+	30	120	0.10	○	○
	7	1.6	0.007	5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0.3	5.5	40	+	20	40	0.13	○	○
	8	1.6	0.005	5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.3	5.5	40	+	20	50	0.10	○	○
	9	1.6	0.007	5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1.06 H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 0.19	5.5	50	+	60	40	0.09	○	○
	10	1.6	0.005	5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1.41 Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 0.16	5.5	50	+	80	100	0.09	○	○
	11	2.0	0.008	10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.06	4.5	50	+	40	40	0.13	○	○
	12	2.0	0.007	10	Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 1.06	6.0	40	+	60	120	0.15	○	○
	13	2.5	0.005	15	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0	5.5	40	+	20	40	0.16	○	○
比較例	1	0.5	0.005	2	—	—	—	—	—	—	0.26	△	△
	2	1.6	0.008	5	—	—	—	—	—	—	0.41	×	○
	3	1.0	0.007	30	—	—	—	—	—	—	0.54	×	×
	4	1.6	0.002	5	—	—	—	—	—	—	0.10	○	○
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	○	×

なお電解処理後の表面の鉛付着量は、グロー放電発光分光法により表面より500Åまでの積算強度として分析した。

耐食性の評価は、塩水噴霧試験で行ない、目視判定で下記の通りである。

○… 300時間後の赤錆発錆率が5%未満

△… 300時間後の赤錆発錆率が5～10%未満

×… 300時間後の赤錆発錆率が10%以上

化成処理性は、日本ペイント製のりん酸塩処理液グラノジンSD2500(Dip方式)を用いて化成処理を行なった。化成処理性の評価は、外観を目視測定し、化成結晶については、SEM(Scanning Electron Microscope)を用いて観察し、下記の通りである。

○… 外観は均一でむらはなく、結晶も均一で緻密

△… 外観は一部にむらがあり、結晶がやや不均一

×… 外観は全面にむらがあり、結晶も不均一

<発明の効果>

以上詳述したように、本発明の製造方法によれば、耐食性を劣化させることなく、化成処理性に優れたZn系合金電気めっき鋼板が得られた。

特許出願人

川崎製鉄株式会社

**DERWENT-ACC-NO:** 1990-071887**DERWENT-WEEK:** 199639*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Zinc alloy plated steel sheet  
prodn. involves electroplating,  
dipping in plating bath without  
applying voltage, rinsing then  
cathodically electrolysing

**INVENTOR:** HONJO T; KOBAYASHI S ; TAKASAKI I ;  
YONEZAWA K

**PATENT-ASSIGNEE:** KAWASAKI STEEL CORP[KAWI]**PRIORITY-DATA:** 1988JP-172648 (July 13, 1988)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 02025600 A	January 29, 1990	JA
JP 2528944 B2	August 28, 1996	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 02025600A	N/A	1988JP- 172648	July 13, 1988
JP 2528944B2	Previous Publ	1988JP- 172648	July 13, 1988

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C25D5/48 20060101
CIPS	C25D1/00 20060101
CIPS	C25F1/04 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 02025600 A**BASIC-ABSTRACT:**

Zn base alloy plating steel sheet is produced by (1) applying a Zn base alloy electroplating layer onto surface of a steel sheet from a Zn base alloy plating bath, (2) dipping in the Zn base alloy plating bath without application of electrolysis voltage, (3) rinsing with water, and then (4) cathodically electrolysing in an electrolytic soln. The Zn base alloy electroplating layer e.g. consists of Zn-Ni base alloy, ZnMn base alloy, Zn-Cr base alloy or Zn-Fe base alloy etc., and may contain at least one additional alloying element such as P, Co, Cr, Sn, Sb, V, Fe, Ti, Ni, Mn, As and Bi.

USE/ADVANTAGE - The Zn base alloy plating steel sheet shows excellent corrosion resistance and chemical treatment property, and it is suitable for automobiles, electric appliances or construction materials etc.

**TITLE-TERMS:** ZINC ALLOY PLATE STEEL SHEET PRODUCE  
ELECTROPLATING DIP BATH APPLY  
VOLTAGE RINSE CATHODICALLY  
ELECTROLYTIC

**DERWENT-CLASS:** M11

**CPI-CODES:** M11-A04;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1990-031789